

First Hit**End of Result Set** **Generate Collection**

L14: Entry 11 of 11

File: DWPI

Sep 2, 1997

DERWENT-ACC-NO: 1997-486630

DERWENT-WEEK: 199745

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Preparation of rare earth metal complex illuminant material introduced into solid matrix - comprises preparing a rare earth metal complex from a rare earth metal ion and an organic ligand with conjugated site(s) like an aromatic ring, such as bipyridine and heat treating

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
ADACHI G	ADACI

PRIORITY-DATA: 1996JP-0037882 (February 26, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 09227861 A	September 2, 1997		004	C09K011/06

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 09227861A	February 26, 1996	1996JP-0037882	

INT-CL (IPC): C09 K 11/00; C09 K 11/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09227861A

BASIC-ABSTRACT:

Preparation of a rare earth metal complex illuminant material introduced into solid matrix comprises preparing a rare earth metal complex from a rare earth metal ion and an organic ligand having a conjugated site(s) like an aromatic ring, such as bipyridine, terpyridine, phenanthroline, phthalocyanine, pyridine, quinoline, utropine, beta-diketone, dibenzoic acid, crown ether, cryptand, amine polycarboxylic acids, diphenylic acid, naphthalic acid, phthalic acid, pyrocatechol, pyrogallol, salicylic acid and their derivs. (examples cited in the first claim), introducing the complex into an organic-inorganic complex matrix (ORMOSIL) consisting of silica having the three-dimensional structure substd. partially with an organic silane, such as 3-(trimethoxysilyl)-propylacrylate (TMSPM), diethoxydimethylsilane (DEDMS) and diethoxydiphenylsilane (ORMOSIL) (examples cited in the first claim) by the sol-gel method and heat-treating the resultant body in a temp. range from 50 to 500 deg. C.

USE - The material obtained is typically used in fibre cables for communication.

ADVANTAGE - The material has good fluorescent characteristics and forming processing properties. The method permits prepn. of high-brightness illuminant materials selectively sensitive to an exciting light beam of a specified wavelength.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/3

TITLE-TERMS: PREPARATION RARE EARTH METAL COMPLEX ILLUMINATE MATERIAL INTRODUCING SOLID MATRIX COMPRISE PREPARATION RARE EARTH METAL COMPLEX RARE EARTH METAL ION ORGANIC LIGAND CONJUGATE SITE AROMATIC RING HEAT TREAT

DERWENT-CLASS: A85 E19 L03 V07

CPI-CODES: A12-L03A; E05-E; E05-P; L03-A01B1; L03-D01;

EPI-CODES: V07-F01A3B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A763 A960 C710 D000 D621 E160 E220 F012 F013 F016
F019 F431 F450 F499 M116 M119 M280 M320 M411 M510
M511 M520 M522 M523 M530 M540 M630 M720 M903 M904
N513 Q454 Q613

Ring Index
03531

Markush Compounds
199745-C6001-P

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A765 A960 C710 D000 D621 E160 E220 F012 F013 F016
F019 F431 F450 F499 M116 M119 M280 M320 M411 M510
M511 M520 M522 M523 M530 M540 M630 M720 M903 M904
N513 Q454 Q613

Ring Index
03531

Markush Compounds
199745-C6002-P

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

A763 A960 C710 G001 G002 G011 G012 G013 G020 G021
G022 G029 G040 G100 G221 J011 J012 J013 J014 J131
J132 J173 M280 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320
M321 M331 M332 M333 M334 M340 M343 M344 M382 M391
M411 M510 M520 M530 M531 M540 M620 M630 M720 M903
M904 N513 Q454 Q613

Markush Compounds
199745-C6003-P

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code

A765 A960 C710 G001 G002 G011 G012 G013 G020 G021
G022 G029 G040 G100 G221 J011 J012 J013 J014 J131
J132 J173 M280 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320

First Hit

L14: Entry 9 of 11

File: JPAB

Sep 2, 1997

PUB-N: JP409227861A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09227861 A

TITLE: PRODUCTION OF LUMINESCENT RARE EARTH COMPLEX MATERIAL INTRODUCED INTO SOLID MATRIX

PUBN-DATE: September 2, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ADACHI, KINYA	
MACHIDA, KENICHI	
JIN, TETSUO	
TSUTSUMI, SHUJI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ADACHI KINYA	

APPL-N: JP08037882

APPL-DATE: February 26, 1996

INT-CL (IPC): C09 K 11/06; C09 K 11/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high-performance luminescent material which is kept out of contact with the open air and has both toughness and moldability by introducing a rare earth complex synthesized from a rare earth ion and an org. ligand having a conjugated system similar to an arom. ring into a solid matrix by the sol-gel method.

SOLUTION: A rare earth complex synthesized from a rare earth ion and an org. ligand having a conjugated system similar to an arom. ring (e.g. bipyridine, terpyridine, phenanthroline, phthalocyanine, pyridine, quinoline, urotropin, a β -diketone, dibenzoic acid, a crown ether, cryptand, or an aminopolycarboxylate) is introduced by the sol-gel method into an org.-inorg. composite matrix formed by partially substituting the three-dimensional structure of silica with an org. silane [e.g. 3-(trimethoxysilyl)propyl acrylate, diethoxydimethylsilane, or diethoxydiphenylsilane] and heated at 50-350°C to give a high-performance luminescent material. Figure 1 shows the production process.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-227861

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51)Int.Cl.
C 09 K 11/06
11/00

識別記号 庁内整理番号

F I
C 09 K 11/06
11/00

技術表示箇所
Z
Z

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全4頁)

(21)出願番号 特願平8-37882

(22)出願日 平成8年(1996)2月26日

(71)出願人 391054626
足立 咲也
兵庫県神戸市東灘区御影町御影字滝ヶ鼻
1345-9
(72)発明者 足立 咲也
兵庫県神戸市東灘区御影町御影字滝ヶ鼻
1345番9号
(72)発明者 町田 嘉一
大阪府箕面市栗生間谷西1丁目4番5棟
401号室
(72)発明者 神 哲郎
大阪府箕面市小野原東5丁目8番34号 ホ
ワイトハイツ101号室

最終頁に続く

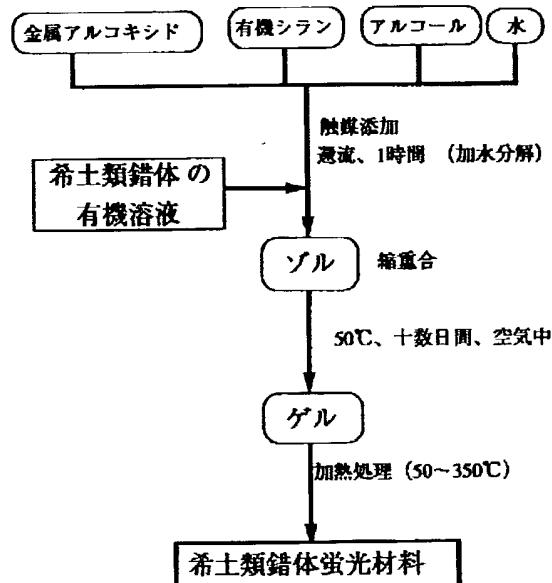
(54)【発明の名称】 固体マトリックス内に導入した希土類錯体発光材料の製造

(57)【要約】

【目的】 良好的な発光特性を有する希土類錯体をゾルーゲル法により固体マトリックス内に導入し、高性能発光材料を製造する。

【構成】 希土類イオンと芳香環類似の共役系部位を有する有機配位子から合成した希土類錯体を、シリカの三次元網目構造を部分的に有機シランで置換した有機-無機複合型マトリックス(ORMOSIL)内にゾルーゲル法により導入したのち、加熱処理することで高性能発光材料を製造する。

【効果】 本発明は、ゾルーゲル法により合成を行うため、バルク体、薄膜およびファイバー等への成型が可能であり、加えて実用無機蛍光体と同等あるいはそれ以上の優れた発光材料を作製することができる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】希土類イオンと芳香環類似の共役系部位を有する有機配位子（例えば、ビピリジン、テルピリジン、フェナントロリン、フタロシアニン、ピリジン、キノリン、ウトロビン、 β -ジケトン、二安息香酸、クラウンエーテル、クリアタンド、アミンポリカルボン酸、ジフェニル酸、ナフタル酸、フタル酸、ピロカテコール、ピロガロール、サリチル酸およびこれらの誘導体など）から合成した希土類錯体を、シリカの三次元構造を部分的に3-(トリメトキシシリル)プロピルアクリレート(TMSPM)、ジエトキシジメチルシラン(DEDMs)、ジエトキシジフェニルシラン(DEDPS)などの有機シランで置換した有機-無機複合型マトリックス(ORMOSIL)内にゾルゲル法により導入後、50°Cから350°Cの温度領域で加熱処理することで高性能発光材料を製造する技術。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、空気中の湿度等の影響により失活しやすい希土類錯体をゾルゲル法により固体マトリックス内に導入することで外気から効果的に遮断し、希土類錯体本来の良好な蛍光特性に加え、固体マトリックスに起因する強靭さと成型加工性とを兼ね備えた発光材料を製造する技術である。

【0002】

【従来の技術】従来の希土類発光材料は、無機化合物あるいはガラス内に希土類イオンを付活することにより製造されており、通常これらは粉末の状態で使用される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の無機蛍光体は良好な蛍光特性を有しているものの加工面で劣っており、光通信に用いられるファイバーケーブルへの成型や複雑な形状をもつ基板への均一な塗布は困難であった。そこで、無機蛍光体と同等あるいはそれ以上の蛍光特性を有し、さらに成型加工性に優れる発光材料を開発する必要がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するためには、無機蛍光体と同等あるいはそれ以上の優れた蛍光特性を有し、プラスティックのような成型加工性とガラスのような強靭さを有する材料の開発が不可欠である。本発明では、良好な蛍光特性を有する希土類錯体を、有機-無機複合マトリックス(ORMOSIL)内にゾルゲル法により導入し、これを50°Cから350°Cの温度域で加熱処理することにより、高性能発光材料を製造することを特徴としている。

【0005】

【作用】本発明では、本来の優れた蛍光特性を損なうことなく、希土類錯体を固体マトリックス内に導入した発光材料を製造することができる。

【0006】製造は、酸触媒存在下で還流したケイ素の 50

2

アルコキシドと有機シランの混合溶液に有機溶媒に溶解した希土類錯体を所定量添加後室温で熟成および乾燥し、さらに50°Cから350°Cの温度領域で加熱処理することにより行うことができる。

【0007】また、従来ガラスの製造に用いられている溶融法とは異なり、合成を350°C以下の比較的低温で行うことができ、希土類錯体の分解等による劣化がほとんど進行しないことから、本来の希土類錯体の特質を損なうことなく仕込み比通りの組成で発光材料を製造するこ

10 とが可能となる。

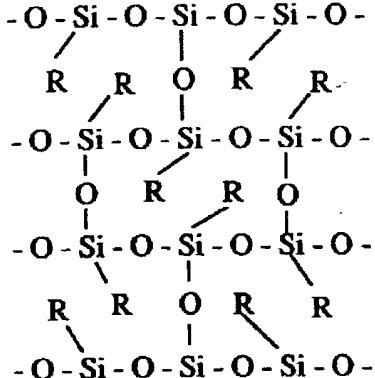
【0008】

【実施例】図1に示す製造工程により、ORMOSILマトリックス内に希土類錯体を導入した発光材料を製造することができる。

【0009】製造は、2,2'-ビピリジン(bpy)および1,10-フェナントロリン(phen)と、Eu³⁺およびTb³⁺イオンの希土類錯体であるLn(bpy)₂Cl₃およびLn(phen)₂Cl₃(Ln = Eu, Tb)をゾルゲル法によりORMOSILマトリックス(化1および化2)内に導入し、これらが分解しない温度(350°C以下)で加熱処理することにより行った。その結果、十分な機械的強度と良好な透明性を有する希土類錯体複合発光材料を得ることに成功した。

【0010】

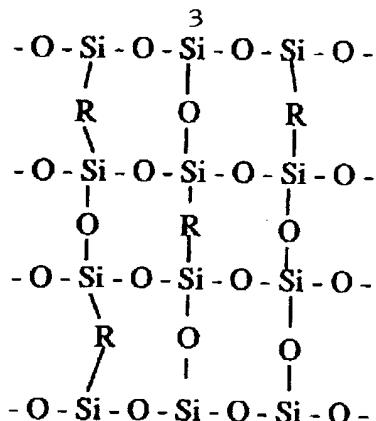
【化1】



(R = アルキル基、芳香環など)

30 40 【0011】

【化2】



(R = 有機モノマー)

【0012】図2に、オリゴマー単位としてTMSMPを含むORMOSILマトリックス内にTb(bpy)₂Cl₃を10mol%導入した試料、およびDEDPSを含むORMOSILマトリックス内にEu(phen)₂Cl₃を10mol%導入した試料における相対蛍光強度の加熱処理温度依存性を示す。空気中、150°Cで5時間加熱処理した試料において、103%および80%の相対蛍光強度がそれぞれ実用蛍光体に対して観測された。

【0013】図3は、得られたORMOSIL複合体における相対蛍光強度の経時変化を、希土類錯体Tb(bpy)₂Cl₃それ自身の結果と共に示したものである。希土類錯体それ自身の相対蛍光強度は時間の経過とともに急激に低下したのに対し、ORMOSIL複合型発光材料の蛍光強度は、数日後も全く低下しなかったことから、希土類錯体は固体

マトリックスにより完全に外気から遮断され、良好な蛍光特性を保持することが明かとなった。

【0014】

【発明の効果】本発明は、ゾル-ゲル法により合成を行うため、バルク体、薄膜およびファイバー等への成型が極めて容易であり、加えて市販の無機蛍光体と同等あるいはそれ以上の良好な蛍光特性を有する発光材料を作製することができる。そのため、これまで困難とされてきた成形加工性に優れた高輝度発光材料を製造することができる。また、分解することなく導入された希土類錯体では、励起エネルギーを効率よく配位子が吸収し希土類イオンへ伝達することから、それら配位子を選ぶことにより、特定の波長（エネルギー）の励起光に選択的に応答する高輝度発光材料の製造にも効果がある。

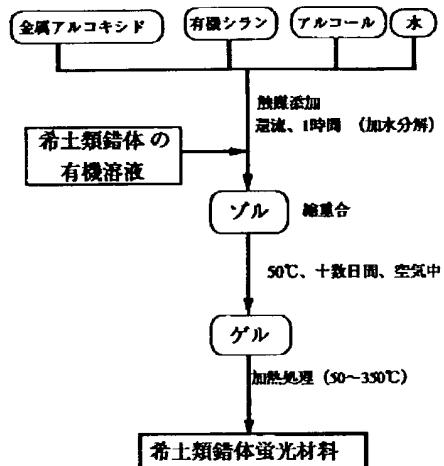
【図面の簡単な説明】

【図1】ORMOSIL複合体の製造工程図である。

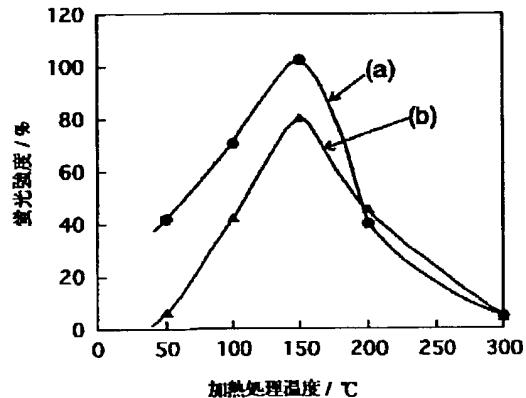
【図2】ORMOSIL複合体における相対蛍光強度の加熱処理温度依存性の図である。ただし、(a)はTMSMPから成るORMOSILマトリックス内にTb(bpy)₂Cl₃を10mol%導入した試料、(b)はDEDPSから成るORMOSILマトリックス内にEu(phen)₂Cl₃を10mol%導入した試料である。また、(a)および(b)の相対蛍光強度の算出には、標準蛍光体としてLaP_{0.4}:Ce, TbおよびY(P,V)O₄:Euをそれぞれ用いた。

【図3】ORMOSIL複合体における相対蛍光強度の経時変化を、希土類錯体Tb(bpy)₂Cl₃単独のそれと共に示した図である。ただし、I₀はORMOSIL複合体およびTb(bpy)₂Cl₃を150°Cで加熱処理した直後の相対蛍光強度、Iは所定時間経過後の値である。

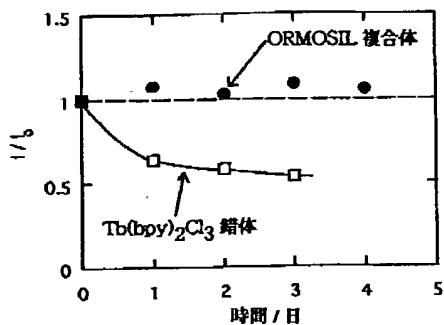
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 堤 修司
大阪府豊中市螢池中町1丁目5番18号 メ
ゾン豊中 Part15 207号室

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is the technology of manufacturing the luminescent material which combines the toughness which intercepts effectively from the open air by introducing the rare earth complex which is easy to deactivate under the effect of the humidity in air etc. in a solid-state matrix with a sol-gel method, and originates in a solid-state matrix in addition to the good fluorescence property of rare earth complex original, and molding processability.

[0002]

[Description of the Prior Art] The conventional rare earth luminescent material is manufactured by activating rare earth ion in an inorganic compound or glass, and these are usually used in the state of powder.

[0003]

[The technical problem which invention will solve and to carry out] Although the conventional inorganic fluorescent substance had the good fluorescence property, it was inferior in respect of processing, and uniform spreading to a substrate with molding and the complicated configuration to the fiber cable used for optical communication was difficult. Then, it has an inorganic fluorescent substance, an EQC, or a fluorescence property beyond it, and it is necessary to develop the luminescent material which is further excellent in molding processability.

[0004]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the aforementioned purpose, development of a material which has an inorganic fluorescent substance, an EQC, or an outstanding fluorescence property beyond it, and has toughness like molding processability like a plastic and glass is indispensable. In this invention, it is characterized by manufacturing high performance luminescent material by introducing a rare earth complex which has a good fluorescence property with a sol-gel method in an organic-inorganic compound matrix (ORMOSIL), and heat-treating this in a 50 to 350 degrees C temperature region.

[0005]

[Function] In this invention, the luminescent material which introduced the rare earth complex in the solid-state matrix can be manufactured, without spoiling the fluorescence property which was excellent in original.

[0006] Manufacture can ripe and dry the rare earth complex which dissolved in the organic solvent at the room temperature after specified quantity addition to the alkoxide of silicon and the mixed solution of an organic silane which flowed back under acid-catalyst existence, and can be performed by heat-treating in a 50 more to 350 degrees C temperature field.

[0007] Moreover, unlike the scorification conventionally used for manufacture of glass, it becomes possible from deterioration of 350 degrees C or less being able to carry out at low temperature comparatively and according to disassembly of a rare earth complex etc. hardly advancing composition to manufacture luminescent material by the presentation as a preparation ratio, without spoiling the special feature of an original rare earth complex.

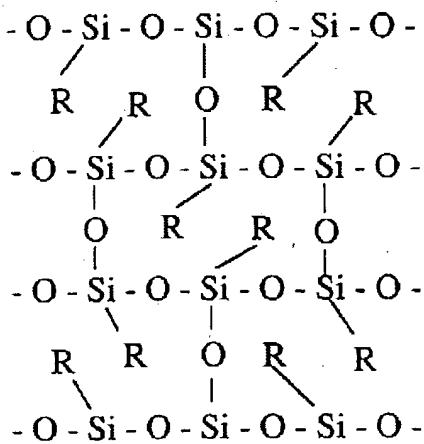
[0008]

[Example] By the manufacturing process shown in drawing 1, the luminescent material which introduced the rare earth complex in the ORMOSIL matrix can be manufactured.

[0009] Manufacture introduced $\text{Ln}(\text{bpy})_2\text{Cl}_3$ which is the rare earth complex of a 2 and 2'-bipyridine (bpy) and 1, 10-phenanthroline (phen), and Eu^{3+} and Tb^{3+} ion, and $\text{Ln}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) in the ORMOSIL matrix (** 1 and ** 2) with the sol-gel method, and was performed by heat-treating at the temperature (350 degrees C or less) which these do not decompose. Consequently, it succeeded in obtaining the rare earth complex compound luminescent material which has sufficient mechanical strength and good transparency.

[0010]

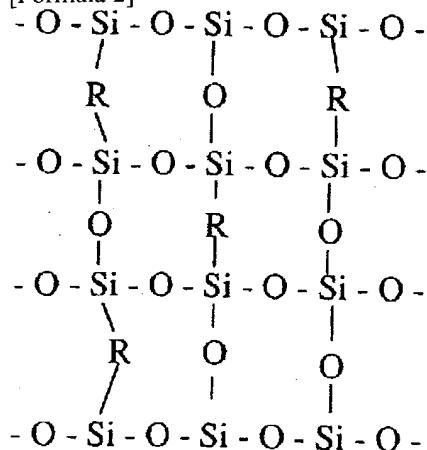
[Formula 1]



(R = アルキル基、芳香環など)

[0011]

[Formula 2]



(R = 有機モノマー)

[0012] the inside of the ORMSIL matrix which contains TMSPM in drawing 2 as an oligomer unit -- Tb(bpy)2Cl₃ -- ten-mol% -- the inside of the introduced sample and the ORMSIL matrix containing DEDPS -- Eu(phen)2Cl₃ -- ten-mol% -- the heat-treatment temperature dependence of the relative fluorescence intensity in the introduced sample is shown. In the sample heat-treated for 5 hours, 103% and 80% of relative fluorescence intensity was observed to the practical use fluorescent substance among air, respectively at 150 degrees C.

[0013] Drawing 3 shows aging of the relative fluorescence intensity in the obtained ORMSIL complex with the result of rare earth complex Tb(bpy)2Cl₃ itself. Since, as for the fluorescence intensity of ORMSIL compound-die luminescent material, several days after did not fall at all to the relative fluorescence intensity of rare earth complex itself having fallen rapidly with the passage of time, the rare earth complex was completely intercepted by the solid-state matrix from the open air, and holding a good fluorescence property became whether to be **.

[0014]

[Effect of the Invention] Since this invention compounds with a sol-gel method, molding to a bulk object, a thin film, a fiber, etc. is very easy for it, and, in addition, it can produce equivalent to a commercial inorganic fluorescent substance, or the luminescent material which has a good fluorescence property beyond it. Therefore, a high brightness luminescent material excellent in the fabrication nature made difficult so far can be manufactured. Moreover, in the rare earth complex introduced without decomposing, since a ligand absorbs excitation energy efficiently and it transmits to rare earth ion, there is an effect also in manufacture of the high brightness luminescent material which induces the excitation light of specific wavelength (energy) alternatively by choosing these ligands.

[Translation done.]